

Doktori (*Ph.D.*) értekezés tézisei

**Egyidejű spektroelektrokémia és *in situ* vezetésmérési  
technika magvalósítása és alkalmazása a vezető polimerek  
redoxi átalakításainak vizsgálatára**

**Tóth Péter Sándor**

Témavezető:

Dr. Visy Csaba

egyetemi tanár

Kémia Doktori Iskola

Szegedi Tudományegyetem

Természettudományi és Informatikai Kar

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Szeged, 2012



## 1. Előzmények, célkitűzések

A műanyagokat polimerizációval monomer egységekből állítják elő. Ezek a mesterségesen előállított polimerek az elektromos vezetés szempontjából alapvetően szigetelő tulajdonságúak.

1977-re tehető a vezető polimerek felfedezése, kidolgozása, amikor bebizonyosodott, hogy ezen speciális műanyagok fajlagos vezetése változtatható az oxidációs állapotuk hangolásával. A vezető polimerek iránt mutatkozó tudományos érdeklődés a felfedezésük után 35 évvel is széles körű, és nagy lendülettel folyik, mind a vezetés kialakulásának mechanizmus kutatása irányában, mind ezen anyagok felhasználási területein.

A vezető polimerek vizsgálata során a szerkezeti tulajdonságokat spektroszkópiai módszerekkel: ultraibolya-látható és közeli infravörös (UV-Vis-NIR), Raman, FT-IR határozhatjuk meg. Ezen anyagok névadó tulajdonságuk vizsgálatára ac impedancia (váltóáramú körben mérhető ellenállás) spektroszkópiai méréseket (EIS) és egyidejű (*in situ*), vagy *ex situ* vezetésmérési vizsgálatokat alkalmaznak. A polimerminta tömegének változására kvarckristály mikromérleget (QCM) használhatunk.

A fent említett technikák segítségével az elektrokémiától független információk nyerhetők a vizsgált rendszerről. Ezeket alkalmazva egyidejűleg, egyazon mintán valamilyen elektrokémia módszerrel kombinálva kapjuk az *in situ* elektrokémiai technikákat. Újabban arra is egyre több példa található az irodalomban, hogy két *in situ* technikát egyidejűleg alkalmaznak a polimerizációk közben, illetve a vizsgálatok alatt.

A doktori munka kezdetén azt a célt tűztük ki, hogy *in situ* UV-Vis-NIR spektroelektrokémiai és *in situ* váltóáramú vezetésmérési vizsgálatokat végezzünk az elektromosan vezető polimereken. Az általunk összeállított kombinációval egyazon polimer film redoxi átalakítása közben kétféle független információt kapunk a rendszer vezetésének és a spektrális átalakulásának változásáról. Az így kapott önálló információkat a közös elektrokémiai vezérlés miatt korreláltathatjuk egymással.

Munkám célja volt, hogy az egyidejű kombinált mérés technika segítségével meghatározzuk, hogy a monokation/polaron, vagy a dikation/bipolaron töltéshordozó a felelős a vezetés kifejlődéséért. Ezekben a filmekben végbemenő ioncsere folyamatokat *in situ* elektrokémiai kvarckristály mikromérleg (EQCM) segítségével követtük. Meg kívántuk mutatni, milyen összefüggésben áll a vezető polimerekben a töltéshordozók megjelenése és az így kialakult pozitív töltéstöbblet kompenzációjakor fellépő ionok mozgásának megindulása.

## 2. Kísérleti rész

Az elektrokémiai méréseinket minden esetben egy klasszikus három elektródos elektrokémia cellában végeztük egy potenciosztát-galvanosztát (AUTOLAB, PGSTAT 302) által. A referenciaelektród minden esetben egy Ag/AgCl/ 3M NaCl elektród volt, melynek potenciálja +0,210 V a standard hidrogén elektródhoz (SHE) viszonyítva.

Az elektrokémia kvarckristály mikromérleggel történő mérések során a munkaelektród egy kvarc kristályra leválasztott Au ( $f_0=6$  MHz), illetve egy másik kvarc kristályon lévő Au ( $f_0=10$  MHz) réteg volt. A mérésekhez kétféle készüléket használtunk, az AUTOLAB saját EQCM-Oscillátor modulját, illetve egy EQCM 5510 (Institute of Physical Chemistry, Warsaw, Poland) típusú készüléket. Az Autolab EQCM rendszert ólom leválasztásával kalibráltuk, a kalibrációs állandó, melyet integrális érzékenységnak is neveznek ( $C_f$ ) -5,04 ng/Hz. Az Au réteggel bevont kvarckristály átmérője 1,36 cm, a tényleges Au munka elektród felszíne 0,352 cm<sup>2</sup>. A másik Au réteggel bevont kvarckristály átmérője 1,40 cm, a tényleges Au munka elektród felszíne 0,196 cm<sup>2</sup>. Az EQCM 5510 rendszert ezüst leválasztásával kalibráltuk, a kalibrációs állandó -0,86 ng/Hz.

Az általunk kiépített és alkalmazott egyidejű kombinált mérés technika alapvetően két részből áll, az *in situ* UV-Vis-NIR spektroelektrokémiai, illetve az *in situ* vezetésmérési vizsgálatokból. Az *in situ* váltóáramú vezetésmérést egy Stanford SR830 típusú fázisérzékeny erősítő (Lock-in amplifier) készülék és egy Elektroflex EF497 típusú vezetésmérő egység segítségével végeztük el. Ezek az AUTOLAB, PGSTAT 302 típusú potenciosztáttal vannak összekapcsolva. A háromelektródos elektrokémia cella a HP 8453A típusú UV-Vis-NIR spektrofotométer mérőegységében található 2 cm-es küvettában helyezkedik el. A kombinált mérésekhez egy speciális mintázattal nyomtatott, ITO-réteggel bevont üvegelektrodot használtunk, a spektrumokat 350-1100 nm hullámhossz tartományon regisztráltuk.

Az infravörös spektroszkópiai és az energiadiszipatív spektroszkópia mikroanalitikai mérésekhez a polimer filmeket Pt elektrodokra választottuk le.

A kronoamperometriai mérés technikát a polimer filmek leválasztására, illetve a polimer filmek adott oxidációs állapotának beállítására használtuk. A potenciosztatikus leválasztás után a filmeket ciklikus voltammetriával vizsgáltam.

**2.1. Táblázat A vizsgált oldatok összetétele és az alkalmazott rövidítések.**

<b>monomer</b>	<b>vezetőső</b>	<b>a rendszer rövidítése</b>
0,01 M EDOT	0,05 M SDS, 0,03 M PIPESH <sub>2</sub> , 0,1 M PIPESNa <sub>2</sub> vízben	pEDOT/SDS, PIPES/víz
0,1 M OT	0,1 M Et <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> acetonitrilben	pOT/Et <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> /AN
0,1 M TBA	0,1 M Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> acetonitrilben	pTBA/Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> /AN
0,1 M TAA	0,1 M Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> acetonitrilben	pTAA/Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> /AN
0,1 M OT	0,1 M Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> acetonitrilben	pOT/Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> /AN
0,01 M EDOT	0,05 M Bu <sub>4</sub> NCI vízben	pEDOT/Bu <sub>4</sub> NCI/víz
0,01 M EDOT	0,1 M cetyl-Me <sub>3</sub> NCI vízben	pEDOT/cetil-Me <sub>3</sub> NCI/víz
0,01 M EDOT	0,05 M Bu <sub>4</sub> NF vízben	pEDOT/Bu <sub>4</sub> NF/víz
0,01 M EDOT	0,05 M SDS vízben	pEDOT/SDS/víz
0,01 M EDOT	0,025 M Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> vízben	pEDOT/Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> /víz
0,1 M HT	0,1 M Et <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> acetonitrilben	pHT/Et <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> /AN
0,1 M MT	0,1 M Et <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> acetonitrilben	pMT/Et <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> /AN

A 2.1. táblázatban bemutatom a mérések során alkalmazott oldatösszetételeket. A táblázat első oszlopa tartalmazza a monomerek koncentrációit, a második oszlop a vezetősók koncentrációit, a harmadik oszlop pedig a jelöléseket, ezeket a rövidítéseket használtam a filmek, rendszerek említésekor. A polimerizáció során különféle potenciálokat alkalmaztunk: a poli(3,4-etilén-dioxi-tiofén) (pEDOT) filmek esetén +1,1 V, +1,2 V, +1,3 V; míg a 3-szubsztituált politiofénéknél +1,7 V. A poli(tiofén-3-ecetsav) (pTAA) és a poli(tiofén-3-butánsav) (pTBA) vékony rétegeket +2,5 V és +2,3 V potenciálon választottuk le.

### 3. Új tudományos eredmények

#### T.1. A vezető polimerek leválasztása a speciális ITO felületű elektródra

Első lépésben a méréseink során alkalmazott speciális ITO elektród felületére sikerrel választottunk le pEDOT filmet. A vezetés függvényében az abszorbancia változását a három karakterisztikus hullámhosszon vizsgáltuk: a redukált/semleges (560 nm), a monokation/polaron (770 nm) és dikation/bipolaron (970 nm) forma. Megfigyeltük mindhárom hullámhosszon az anyagfajták növekedését. A polimerizáció alatt a három szegmens viselkedése a film vezetésének kialakulása szempontjából nem elkülöníthető, mivel mind a három hullámhosszon a vezetés függvényében vett abszorbancia növekedését tapasztaltuk.

#### T.2. A kombinált technika alkalmazása a redoxi átalakulás részleteinek felderítésére

2.1. Munkánk első fázisában a pEDOT filmeket tanulmányoztuk. Megvizsgáltuk a redoxi átalakítás alatt az anyagfajták abszorbanciájának változását. Az oxidációs/redukációs átalakítás során egyértelműen elkülönítettük az anyagfajták megjelenésének, illetve átalakulásának viselkedését.

2.2. A vezető állapot kifejlődése során két különböző töltéshordozót tudunk azonosítani. Annak érdekében, hogy meghatározzuk, melyik oxidált állapotban lévő forma felelős a vezető polimerekben a vezetés kialakulásáért az oxidáció alatt, a két *in situ* technika kombinálásával a spektrális és a vezetési változásokat egymás függvényében vizsgáltuk.

#### T.3. A vezetés kifejlődése és a töltéshordozók kialakulása közti kapcsolat kimutatása

3.1. Annak érdekében, hogy kimutassuk a kialakuló töltéshordozók és a vezetés kapcsolatát, azaz hogy melyik szegmens felelős a vezetés kialakulásáért, megvizsgáltuk az anyagfajták abszorbanciájának időbeni változását, ami a Lambert-Beer törvény értelmében az anyagfajták koncentrációjának változásával, azaz képződési/fogyási sebességükkel arányos. A vezetés változásának és az abszorbancia változás sebességének egymás függvényében való ábrázolásakor egyértelművé vált a két töltéshordozó megjelenése közti különbség.

3.2. Vizsgálataink során két eset derült ki: a pEDOT/SDS, PIPES/víz rendszer redoxi átalakítása alatt a monokation/polaron felelős a vezetés kialakulásért, míg a vizsgálatok körébe bevont pOT/Et<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>/AN filmben lejátszódó oxidáció során a vezetés növekedését a dikation/bipolaron töltéshordozó kialakulásával tudtuk korrelációba hozni.

#### **T.4. A monomerek és oldószerek hatása a vezető állapot kifejlődésére**

Különböző rendszerek szisztematikus vizsgálatát hajtottuk végre, többféle monomert és oldószert alkalmazva. A kiterjesztett vizsgálatok során arra kerestünk választ, hogyan hatnak ezek a paraméterek a töltéshordozóknak a vezetés kialakulásában betöltött szerepére. A pTBA/Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/AN, pTAA/Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/AN, pOT/Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/AN és pOT/Et<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>/AN rendszerek esetében azt találtuk, hogy a vezető állapot kifejlődése a dikation/bipolaron töltéshordozó megjelenéséhez köthető.

#### **T.5. A Cl<sup>-</sup> ion és a poli(3,4-etilén-dioxi-tiofén) közötti speciális viselkedés kimutatása**

5.1. Méréseink során az irodalomban leírtakkal ellentétes viselkedést figyeltünk meg, a pEDOT/Bu<sub>4</sub>NCl/víz rendszer esetén. A kis, mozgékony Cl<sup>-</sup> anion oxidáció alatti beáramlása helyett a Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup> kation mozgására utaló viselkedést figyeltünk meg. Az elektrokémiai kvarckristály mikromérleg segítségével kapott eredmények egyértelműsítették, hogy a Cl<sup>-</sup> ion beépült a pEDOT rétegbe.

5.2. A Tartui Egyetemen kooperációban végzett elméleti kémiai számítások megerősítették, hogy öt EDOT monomerből álló egységenként egy Cl atom kovalens kötéssel kapcsolódik az egyik monomerben lévő kén atom melletti C atomhoz. A C-Cl kovalens kötések kimutatására infravörös spektroszkópiát alkalmaztunk.

#### **T.6. A Cl<sup>-</sup> ion beépülése a pEDOT filmbe**

6.1. Az infravörös spektrumokon látható sávok tanulmányozásával megerősítettük az elméleti számítások következtetéseit, hogy a halogén atomok (Cl) beépültek a filmbe, és kovalens kötéssel kapcsolódnak a polimer lánc EDOT egységeiben lévő C atomokhoz. Hasonló viselkedést találtunk a Bu<sub>4</sub>NF jelenlétében készített filmek esetében is.

6.2. EDX elem analitikai módszerrel igazoltuk a Cl<sup>-</sup> ion beépülését. A vezető polimer rétegeket különböző oxidációs állapotban vizsgálva egyértelműen bebizonyosodott, hogy a rétegben lévő S és a Cl aránya állandó, átlagosan 5,65 érték.

6.3. A film redoxi kapacitásának csökkenése alapján pontosan következik, hogy a konjugáció mértéke csökkent, mivel a C atomok hibridizációja sp<sup>3</sup> állapotba került, mert a Cl atomokkal kovalens kötést létesítettek, ami a Cl<sup>-</sup> ionok egy részének a polimer filmbe történő végleges beépülését jelenti. A klorid ionok mintegy harmada tartja csak meg a töltését, a semleges filmbe ezt a beépülő kationok kompenzálják. A redoxi transzformáció során a filmbe kialakuló pozitív töltések hatására a kationok kiáramlása figyelhető meg.

6.4. A pEDOT/Bu<sub>4</sub>NCl/víz rendszerben a monokation/polaron kismértékű megjelenése azonnali vezetésnövekedést eredményez.

Ezen eredmények alapján arra következtettünk, hogy alapvető összefüggés van a vezetés kialakulásáért felelős töltéshordozó és a vezetősót alkotó ionok mozgása/áramlása között.

#### **T.7. A vezető állapot kialakulása és a kationok, illetve anionok mozgásának vizsgálata**

7.1. A kombinált technika alkalmazásával kapott eredmények a vezető polimerekben kialakuló töltéshordozókra, illetve ezen anyagfajtáknak a vezetés kifejlődésében betöltött szerepére következtettünk, mely szorosan összefügg a filmben lejátszódó töltéskompenzációs folyamatok miatt végbemenő anionok/kationok ki- és beáramlásával. Az EQCM mérések eredményeinek figyelembe vételével a töltéshordozók kialakulása, az így létrejött pozitív töltések kompenzációja és a vezető állapotba jutás kifejlődése közti kapcsolat megadható.

Ha az oxidáció kezdeti szakaszán létrejövő töltéshordozók töltéseit a kation mozgása/kiáramlása kíséri, akkor a polimer rétegben visszamaradnak az anionok, melyek a vezető állapotban rögzültek a film belsejében, megfelelő arányban (a töltéshordozókhoz viszonyítva). Így a kialakuló egyszeresen pozitív töltéshordozókkal (monokation/polaron) egyidejűleg a vezetés növekedése azonnal mérhetővé válik.

Ha az anionok nem rögzültek a filmben, akkor az oxidáció során megfelelő eloszlásuk kialakulására mindaddig várni kell, míg a lánc menti töltések kialakulnak, és így mozgásukat szabaddá teszik. Ennek eléréséhez a kétszeresen pozitív dikationok/bipolaronok megjelenése szükséges, és csak ennek megvalósulásával, az előző esethez képest lassabban fejlődik ki a vezetés. Ezen folyamatok az általunk kidolgozott modellek alapján játszódnak le.

7.2. Fenti eredményeink általánosíthatóak: az általunk elsőként alkalmazott kombinált technika minden transzparens réteg esetében alkalmas arra, hogy redoxi átalakításuk során az optikailag elkülöníthető töltéshordozók közül eldönthessük, melyikük tehető felelőssé a vezetés kialakulásáért.

E kiterjesztésen túl, a vezető polimerek molekuláris szinten végbemenő redoxi viselkedésének ismerete új utat nyithat a gyakorlati szempontból fontos alkalmazások irányába. A rétegekben immobilizálódott anionok révén az oxidáció során a vezetés növekedése azonnal mérhetővé válik. Ennek felismerése alapján lehetőség nyílik polimer alapú eszközök tervezésére, például gyors-kapcsolású elektronikai vagy elektrooptikai egységek megépítésére.



## 4. Tudományos közlemények

### A doktori értekezés alapjául szolgáló tudományos dolgozatok:

1. **Combination of in situ UV-Vis-NIR spectro-electrochemical and a. c. impedance measurements: A new, effective technique for studying the redox transformation of conducting electroactive materials.**

E. Peintler-Kriván, **P. S. Tóth**, C. Visy

*Electrochemistry Communications*, 11, (2009) 1947-1950.

**IF=4,243**

2. **Application of simultaneous monitoring of the in situ impedance and optical changes on the redox transformation of two polythiophenes: Direct evidence for their non-identical conductance-charge carrier correlation.**

**P. S. Tóth**, E. Peintler-Kriván, C. Visy

*Electrochemistry Communications*, 12, (2010) 958-961.

**IF=4,282**

3. **Electrosynthesis and comparative studies on carboxyl-functionalized polythiophenes derivatives.**

**P. S. Tóth**, C. Janáky, Z. Hiezl, C. Visy

*Electrochimica Acta*, 56, (2011) 3447-3453.

**IF<sub>2010</sub>=3,642**

4. **Fast redox switching into the conducting state, related to single mono-cationic/polaronic charge carriers only in cation exchanger type conducting polymers.**

**P. S. Tóth**, E. Peintler-Kriván, C. Visy

*Electrochemistry Communications*, 18, (2012) 16-19.

**IF<sub>2010</sub>=4,282**

5. **On the unexpected cation exchange behavior, caused by covalent bond formation between PEDOT and Cl<sup>-</sup> ions, extending the conception for the polymer – dopant interactions.**

P. S. Tóth, C. Janáky, O. Berkesi, T. Tamm, C. Visy

*Journal of Physical Chemistry B*

*Közlésre benyújtva*

(IF<sub>2010</sub>=3,603)

### **A doktori értekezés témájához nem kapcsolódó tudományos dolgozatok:**

6. **Study on the electrodeposition of organic and inorganic thermoelectric materials for composite preparation.**

E. Kriván, G. Bencsik, C. Janáky, P. S. Tóth, G. Sós, C. Visy

*Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 96, (2009) 429-436.

**IF=0,557**

7. **Application of classical and new, direct analytical methods for the elucidation of ion movements during the redox transformation of polypyrrole.**

C. Janáky, G. Cseh, P. S. Tóth, C. Visy

*Journal of Solid State Electrochemistry*, 14, (2010) 1967-1973.

**IF=2,234**

### **Konferencia részvételek (szóbeli előadások, poszterek):**

1. **Simultaneous detection of conductance and spectral changes of conducting polymers.**

P. S. Tóth, E. Kriván, C. Visy

*216th ECS Meeting, Vienna, 2009. (poszter)*

2. **Egyidejű in situ a.c. impedancia és spektroelektrokémiai vizsgálatok vezető polimereken.**

Tóth P. S., Visy C.

*XXXII. KEN, Szeged, 2009. (szóbeli előadás)*

3. **Simultaneous monitoring of the in situ a. c. impedance and the optical changes in nanocoatings during their redox transformation.**

**P. S. Tóth**, E. Peintler-Kriván, C. Visy

*2nd International Conference on Functional Nanocoatings, Dresden, 2010. (poszter)*

4. **Simultaneous monitoring of optical and conductance changes during the redox transformation of transparent conducting layers.**

C. Visy, **P. S. Tóth**, E. Peintler-Kriván

*CIMTEC 5th forum of new materials, Montecatini Terme, 2010. (szóbeli előadás)*

5. **Identification of the charge carrier, primarily responsible for the development of the name-giving property of conducting polymers.**

C. Visy, **P. S. Tóth**, C. Janáky, E. Peintler-Kriván

*61st ISE Meeting, Nice, 2010. (szóbeli előadás)*

6. **In situ spektroelektrokémiai és vezetésváltozási vizsgálatok szubsztituált politiofén vezető polimer filmekben.**

**Tóth P. S.**, Visy C.

*XXXIII. KEN, Szeged, 2010. (szóbeli előadás)*

7. **Electrosynthesis and simultaneously performed in situ impedance and UV-VIS-NIR studies on poly(3-thiophene-butyric-acid).**

**P. S. Tóth**, C. Janáky, E. Peintler-Kriván, C. Visy

*219th ECS Meeting, Montréal 2011. 8szóbeli előadás)*

8. **Vezető polimerek kombinált, egyidejű spektroelektrokémiai és vezetésváltozási vizsgálata.**

**P. S. Tóth**, C. Janáky, E. Peintler-Kriván, C. Visy

*MKE 1. Nemzeti konferencia, Sopron, 2011. (szóbeli előadás)*

**9. Tiofén típusú vezető polimerek vizes közegben történő előállítása ionos és nem ionos felületaktív anyagok alkalmazásával.**

**Tóth P. S.,** Visy C., C. Perrouchot, M. Jouini

*XXXIV. KEN, Szeged, 2011. (szóbeli előadás)*

Összes referált közlemény: 7, ebből az értekezéshez kapcsolódik: 5

Összesített impakt faktor: 19,249 – ebből az értekezéshez kapcsolódik: 16,449

Összes hivatkozás: 8, ebből az értekezéshez kapcsolódik: 7